

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年8月4日 (04.08.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/071014 A1

(51)国際特許分類⁷:
B05D 5/06, C08F 265/02, G02B 5/02

C08L 101/00,

(74)代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2005/000901

(22)国際出願日: 2005年1月25日 (25.01.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2004-016821 2004年1月26日 (26.01.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東
京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 田守 功二 (TA-MORI, Kouji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地
五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 渡
部 康久 (WATANABE, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒1048410 東
京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社
内 Tokyo (JP). 西川 昭 (NISHIKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒
1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR
株式会社内 Tokyo (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: LIQUID COMPOSITION CONTAINING HOLLOW PARTICLE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND
OPTICAL ARTICLE

(54)発明の名称: 中空粒子含有液状組成物、その製造方法、及び光学物品

(57)Abstract: A hollow-particle-containing liquid composition which comprises (A) 5 to 70% by mass crosslinked hollow particles having a particle diameter of 0.4 μm or larger and a toluene-insoluble content of 40% by mass or higher, (B) 95 to 30% by mass reactive diluent (B1) and/or organic solvent (B2) (the sum of the crosslinked hollow particles (A) and the reactive diluent (B1) and/or organic solvent (B2) is 100% by mass), and (C) a dispersant contained in an amount of 0 to 30 parts by mass per 100 parts by mass of the sum of the crosslinked hollow particles (A) and the reactive diluent (B1) and/or organic solvent (B2). The hollow-particle-containing liquid composition is reduced in foreign-matter content and can attain a high haze.

(57)要約: (A)粒径が0.4 μm以上であり、トルエン不溶分を40質量%以上含有する架橋中空粒子5～70質量%と、(B)反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)95～30質量% (架橋中空粒子(A)と反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計質量を100質量%とする)と、(C)架橋中空粒子(A)と反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計100質量部に対して、0～30質量部の分散剤と、を含有する中空粒子含有液状組成物である。異物が少なく、高いヘイズが得られる中空粒子含有液状組成物、その製造方法、及び光学物品を提供する。

WO 2005/071014 A1

明細書

中空粒子含有液状組成物、その製造方法、及び光学物品 技術分野

[0001] 本発明は、中空粒子含有液状組成物、その製造方法、及び光学物品に関する。更に詳しくは、異物が少なく、高いヘイズが得られる中空粒子含有液状組成物、その製造方法、及び光学物品に関する。

背景技術

[0002] 中空粒子の光散乱性を利用した光散乱性の光学物品としては、無機質中空粒子と電子線硬化型樹脂を組合せた合成樹脂成型品等がある(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、無機質中空粒子は有機樹脂との相溶性に劣り、粒子が欠落しやすいという問題があった。有機樹脂との相溶性に優れた架橋中空ポリマー粒子を利用した光散乱性の光学物品としては、架橋中空ポリマー粒子を含み表面が15~30 μm のピッチの凹凸面を有する光学物品等がある(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、特許文献2で開示されている中空粒子はある程度の分散性があるものの、近年、光学物品に関する異物管理が厳しくなり、よって極めて分散性に優れた光散乱剤が求められている。また、特許文献2で開示されているJSR中空粒子はヘイズに関しても不充分であったため、例えば、前述の特許文献2のように表面を15~30 μm のピッチの凹凸面を別に形成しなければならなかった。

特許文献1:特開平7-232131号公報

特許文献2:特開平6-300905号公報

発明の開示

[0003] 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、異物が少なく、高いヘイズが得られる中空粒子含有液状組成物、その製造方法、及び光学物品を提供することを目的とする。

[0004] 上記目的を達成するため、本発明によって以下の中空粒子含有液状組成物、その製造方法、及び光学物品が提供される。

[0005] [1](A)粒径が0.4 μm 以上であり、トルエン不溶分を40質量%以上含有する架

橋中空粒子5～70質量%と、(B)反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)95～30質量%(前記架橋中空粒子(A)と前記反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計質量を100質量%とする)と、(C)前記架橋中空粒子(A)と前記反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計100質量部に対して、0～30質量部の分散剤と、を含有する中空粒子含有液状組成物。

- [0006] [2](D)前記架橋中空粒子(A)100質量部に対して、0.2～1000質量部の樹脂を更に含有する[1]に記載の中空粒子含有液状組成物。
- [0007] [3]前記樹脂(D)が、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及び光硬化性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である[2]に記載の中空粒子含有液状組成物。
- [0008] [4]前記架橋中空粒子(A)の外径が0.4～5μmである[1]～[3]のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。
- [0009] [5]前記分散剤(C)が下記式(1)で示される化合物である[1]～[4]のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。



(T^1 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基であり、 T^2 は水素原子、スルホン酸(塩)基、カルボン酸(塩)基、リン酸(塩)基、アミノ基又はアンモニウム基であり、ROは炭素数3～18のオキシアルキレン基であり、EOはオキシエチレン基を示す。nは1～50の整数、mは0～200の整数であり、n個のRO基は同一種類又は異なる複数種類からなり、n個のRO基とm個のEO基はブロック結合又はランダム結合である。)

- [0010] [6]前記有機溶剤(B2)が、水溶性アミン類、水溶性グリコールエーテル類、水溶性ケトン類及び水溶性エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種である[1]～[5]のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。
- [0011] [7]厚さ30μmのフィルム状に乾燥形成したときのヘイズ値が、30%以上である[1]～[6]のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。
- [0012] [8]不飽和カルボン酸(a-1)5～80質量%、及び前記不飽和カルボン酸(a-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(a-2)20～95質量%からなる第1重合性モノマー(a)(前記不飽和カルボン酸(a-1)と前記他のラジカル重合性モノマー(a

—2)との合計を100質量%とする)を、水性媒体中で乳化重合させて第1ポリマー粒子(i)の分散体を得る工程と、得られた前記第1ポリマー粒子(i)5—1000質量部の存在下で、架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)10—80質量%、不飽和カルボン酸(b-2)0—20質量%及び前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(b-3)0—90質量%からなる第2重合性モノマー(b)(前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と、前記不飽和カルボン酸(b-2)と、前記他のラジカル重合性モノマー(b-3)との合計を100質量%とする)100質量部を水性媒体中で乳化重合させて、前記第1ポリマー粒子(i)の表層を前記第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の前記第2重合性モノマー(b)とを含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を得る工程と、得られた前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHを揮発性塩基によって7以上に調整し、前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させた後、未反応の前記第2重合性モノマー(b)を重合させて架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を得る工程と、を有する架橋中空ポリマー粒子水分散体の製造方法。

- [0013] [9]不飽和カルボン酸(a-1)5—80質量%、及び前記不飽和カルボン酸(a-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(a-2)20—95質量%からなる第1重合性モノマー(a)(前記不飽和カルボン酸(a-1)と前記他のラジカル重合性モノマー(a-2)との合計を100質量%とする)を、水性媒体中で乳化重合させて第1ポリマー粒子(i)の分散体を得る工程と、得られた前記第1ポリマー粒子(i)5—1000質量部の存在下で、架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)10—80質量%、不飽和カルボン酸(b-2)0—20質量%及び前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(b-3)0—90質量%からなる第2重合性モノマー(b)(前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と、前記不飽和カルボン酸(b-2)と、前記他のラジカル重合性モノマー(b-3)との合計を100質量%とする)100質量部を水性媒体中で乳化重合させて、前記第1ポリマー粒子(i)の表層を前記第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の前記第2重合性モノマー(b)とを含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を得る工程と、得られた前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHを揮発性塩基によって7以

上に調整し、前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させた後、未反応の前記第2重合性モノマー(b)を重合させて架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を得る工程と、得られた前記架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を乾燥させ、反応性希釈剤(B1-1)及び／又は有機溶剤(B2-1)に再分散させて中空粒子含有液状組成物を得る工程と、を有する中空粒子含有液状組成物の製造方法。

[0014] [10]不飽和カルボン酸(a-1)5～80質量%、及び前記不飽和カルボン酸(a-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(a-2)20～95質量%からなる第1重合性モノマー(a)(前記不飽和カルボン酸(a-1)と前記他のラジカル重合性モノマー(a-2)との合計を100質量%とする)を、水性媒体中で乳化重合させて第1ポリマー粒子(i)の分散体を得る工程と、得られた前記第1ポリマー粒子(i)5～1000質量部の存在下で、架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)10～80質量%、不飽和カルボン酸(b-2)0～20質量%及び前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(b-3)0～90質量%からなる第2重合性モノマー(b)(前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と、前記不飽和カルボン酸(b-2)と、前記他のラジカル重合性モノマー(b-3)との合計を100質量%とする)100質量部を水性媒体中で乳化重合させて、前記第1ポリマー粒子(i)の表層を前記第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の前記第2重合性モノマー(b)とを含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を得る工程と、得られた前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHを揮発性塩基によって7以上に調整し、前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させた後、未反応の前記第2重合性モノマー(b)を重合させて架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を得る工程と、得られた前記架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)に反応性希釈剤(B1-1)及び／又は有機溶剤(B2-1)を加え、その後水を除いて中空粒子含有液状組成物を得る工程と、を有する中空粒子含有液状組成物の製造方法。

[0015] [11]透明基材と、前記透明基材の表面に配設される[1]～[7]のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物の乾燥膜とを有する光学物品。

[0016] [12]前記透明基材が、ガラス、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂及びノルボルネン系樹脂からなる群

から選ばれる少なくとも1種である[11]に記載の光学物品。

[0017] 本発明の中空粒子含有液状組成物によれば、含有される架橋中空粒子の粒径が大きく有機溶媒中の分散性がよいため、架橋中空粒子が分散性の悪さにより凝集して異物となることが防止され、中空粒子含有液状組成物中の異物が少なくなる。そして、架橋中空粒子の粒径が大きく、異物の含有量が少ないため、フィルム状に乾燥形成したときにヘイズ値が高いものとなる。また、本発明の中空粒子含有液状組成物を無機ガラス等の透明基材に塗布し、膜形成したときにヘイズ値が高い光学物品を得ることができる。

[0018] また、本発明の中空粒子含有液状組成物の製造方法によれば、粒径の大きい架橋中空粒子を含有する、異物の少ない中空粒子含有液状組成物を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、「実施の形態」ということがある)を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

[0020] 本発明の中空粒子含有液状組成物の一の実施の形態は、(A)粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、トルエン不溶分を40質量%以上含有する架橋中空粒子5～70質量%と、(B)反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)95～30質量%(前記架橋中空粒子(A)と前記反応性希釈剤及び／又は有機溶剤(B)との合計質量を100質量%とする)と、(C)前記架橋中空粒子(A)と前記反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計100質量部に対して、0～30質量部の分散剤と、を含有する中空粒子含有液状組成物である。このように構成することにより、異物が少なく、更にフィルム状に形成したときに高いヘイズ値(以下、単に「ヘイズ」ということがある)が得られる中空粒子含有液状組成物となる。つまり、含有される架橋中空粒子の粒径が大きく有機溶媒中の分散性がよいため、架橋中空粒子が分散性の悪さにより凝集して異物となることが防止され、中空粒子含有液状組成物中の異物が少なくなる。そして、架橋中空粒子の粒径が大きく、異物の含有量が少ないため、フィルム状に乾燥形成し

たときにヘイズ値が高いものとなる。

[0021] ここで、異物とは、中空粒子の分散性が不十分なことにより生じる中空粒子の凝集体であって、通常、中空粒子の体積平均粒子径(外径)の10倍以上の直径を有する固体であることから、光学物品の塗膜中に光学顕微鏡で観察することができる。光学物品中に異物が存在すると、光学的なムラ(輝点)となったり、中空粒子含有液状組成物を塗装した後に更に別のコーティングを上塗りする際にスジを生じる原因となる。光学物品中の異物は好ましくは 10cm^2 当たり10個以下、更に好ましくは2個以下、最も好ましくは1個未満である。

[0022] トルエン不溶分とは、中空粒子含有液状組成物中に含有される架橋中空粒子(A)をトルエンに溶解させたときに、溶解せずに残存する分をいう。測定は、以下の方法により行う。

[0023] (トルエン不溶分測定法)

中空粒子含有液状組成物を遠心分離器を用いて15000rpmで30分間遠心分離し、中空粒子の沈殿物を得、この沈殿物を真空乾燥機を用いて25°Cで24時間乾燥し、乾燥した中空粒子を得る。この乾燥した中空粒子約1gを採取して精密秤量し((w1)g)、100mLのトルエンに浸漬させ、80°Cで6時間攪拌後、遠心分離器を用いて15000rpmで30分間遠心分離し、分離液の一部((v)mL)を採取後、蒸発乾燥固化させ、得られた残存固形分(トルエン可溶分(w2)g)を秤量し、下記式(2)によりトルエン不溶分を算出する。

$$\text{トルエン不溶分(質量\%)} = ((w_1 - w_2 \times (100/v)) / w_1) \times 100 \quad \cdots (2)$$

[0024] 架橋中空粒子(A)に含有されるトルエン不溶分は、上述のように40質量%以上あり、好ましくは60質量%以上、更に好ましくは80質量%以上である。40質量%未満であると、膜形成後のヘイズ値が低く、更に異物が生じやすくなる。

[0025] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物は、ヘイズ値を高くするため及び分散性を良好にするために、含有される架橋中空粒子(A)の外径が0.4~5μmであることが好ましい。外径は、0.4~4μmであることが更に好ましく、0.4~3μmであることが特に好ましく、0.5~2μmであることが最も好ましい。

[0026] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物において、含有される反応性希釈剤(B

1)及び／又は有機溶剤(B2)の中で、反応性希釈剤(B1)としては、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、p-メトキシスチレン、N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ビニルピリジンなどのビニル芳香族化合物；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(n-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類；2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペントフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコ-

ル、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸モノエステル類;シアノエチル(メタ)アクリレート、シアノプロピル(メタ)アクリレートなどのシアノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類;2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリーロキシアルキルエステル類;メキシポリエチエングリコール、エトキシポリエチレングリコール、メキシポリプロピレングリコール、エトキシポリプロピレングリコールなどのアルコキシポリアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸モノエステル類;フェノキシポリエチレングリコール、フェノキシポリプロピレングリコールなどのアリーロキシポリアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸モノエステル類;エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどのアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は例えば2-23)の(メタ)アクリル酸ジエステル、両末端ヒドロキシポリブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソブレン、両末端ヒドロキシブタジエン-アクリロニトリル共重合体、両末端ヒドロキシポリカプロラクトンなどの両末端に水酸基を有する重合体の(メタ)アクリル酸ジエステル類;グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールアルカン(アルカンの炭素数は例えば1-3)、テトラメチロールアルカン(アルカンの炭素数は例えば1-3)、ペントエリスリトールの如き3価以上の多価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステル、(メタ)アクリル酸トリエステル又は(メタ)アクリル酸テトラエステルなどの(メタ)アクリル酸オリゴエステル類;3価以上の多価アルコールのポリアルキレングリコール付加物の(メタ)アクリル酸トリエステル又は(メタ)アクリル酸テトラエステルなどの(メタ)アクリル酸オリゴエステル類;1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-ベンゼンジオール、1, 4-ジヒドロキシエチルベンゼンなどの環式多価アルコールの(メタ)アクリル酸オリゴエステル類;ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、アルキド樹脂(メタ)アクリレート、シリコーン樹脂(メタ)アクリレート、スピラン樹脂(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸オリゴエステルプレポリマー類;(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸な

どの不飽和カルボン酸類;イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などの不飽和多価カルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノプロピルエステル、モノブチルエステル、モノヘキシリエステル、モノオクチルエステルなどの遊離カルボキシリ含有エステル類;イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸の如きの不飽和多価カルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ジブチルエステル、ジヘキシリエステル、ジオクチルエステルなどの多価エステル類;(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド、ケイ皮酸アミドなどの不飽和アミド類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類などが挙げられ、更に、ジシクロペントジエン、ブタジエン、イソプレン、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のラジカル重合性モノマーを用いることができる。また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルフェノール等のビニルモノマー;イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペントニル(メタ)アクリレート、ジシクロペントニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシリ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、オクチル(メタ)アクリルアミ

ド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルエーテル、N, N-ジメチルアミノプロピルアリルアミド等を挙げることができる。これらは、モノマーの状態で使用してもよいし、オリゴマーとして使用してもよい。

- [0027] これらの中で、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジシクロペントジエン、ブタジエン、イソプレン、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の架橋性ラジカル重合性モノマーを使用すると、さら熱重合開始剤や光重合開始剤を加えて、いわゆる無溶剤タイプの光散乱性コーティング材として好適に用いることができる。これらは、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。
- [0028] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物において、含有される反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)の中で、有機溶剤(B2)は、水溶性アミン類、水溶性グリコールエーテル類、水溶性ケトン類及び水溶性エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。このような溶剤を使用することにより、架橋性中空粒子を効果的に分散させることができ、安全性、塗工性にも優れたものとなる。
- [0029] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物においては、分散剤(C)が、架橋中空粒子(A)と反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計100質量部に対して、0～30質量部含有され、好ましくは1～25質量部含有され、更に好ましくは2～20質量部含有される。30質量部より多いと、乾燥後に分散剤(C)がブリードアウトして光学的なムラを生じる場合があるという問題がある。
- [0030] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物に含有される分散剤(C)は、下記式(1)で示される化合物であることが好ましい。これにより、架橋中空粒子(A)の分散性が著しく向上する。



(T¹は水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基であり、T²は水素原子、スルホン酸(塩)基、カルボン酸(塩)基、リン酸(塩)基、アミノ基又

はアンモニウム基であり、ROは炭素数3～18のオキシアルキレン基であり、EOはオキシエチレン基を示す。nは1～50の整数、mは0～200の整数であり、n個のRO基は同一種類又は異なる複数種類からなり(すなわち、同一のROがn個存在してもよいし、異なる種類のRO(例えば、R¹O、R²O、R³O、等)が存在し、合計個数がn個であってもよい)、n個のRO基とm個のEO基はブロック結合又はランダム結合である。)

[0031] 上記、n個のRO基とm個のEO基がブロック結合である場合には、RO基とEO基の配列の順序はいずれでもよい。

[0032] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物は、更に樹脂(D)を含有することが好ましい。含有される樹脂(D)としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及び光硬化性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。このような樹脂を使用することにより、本実施の形態の中空粒子含有液状組成物を透明基材等に塗布乾燥させたときに、良好に膜形成させることができ、光学物品としたときのヘイズ値を高くすることができる。樹脂(D)のさらなる具体例としては、後述する本発明の中空粒子含有液状組成物の製造方法の実施形態で使用する樹脂(D)と同様のものを挙げることができる。樹脂(D)と架橋中空粒子(A)の比率は、架橋中空粒子(A)100質量部に対して、樹脂(D)の量として好ましくは0.2～1000質量部、更に好ましくは0.3～10質量部である。樹脂(D)の量が0.2質量部未満では塗膜の強度に劣る場合があり、1000質量部を超えるとヘイズが低い場合がある。

[0033] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物は、厚さ30 μmのフィルム状に形成し、乾燥させたときのヘイズ値が30%以上であることが好ましく、40%以上であることが更に好ましく、50%以上であることが更に好ましく、60%以上であることが特に好ましく、70%以上であることが最も好ましい。30%より低いと、光学物品としたときの光散乱性が不十分である。本実施の形態の中空粒子含有液状組成物をフィルム状に形成したときの光散乱性は、主として、架橋中空粒子(A)の外周を形成するポリマー部分(シェル層)とその内部の中空(気体)部分との屈折率の差が大きいことにより生じるが、上記ポリマー部分と、フィルム状に形成したときの基材となる架橋中空粒子(A)の周囲の樹脂部分との、屈折率にも差があることが、より光散乱性を向上するという点で好ましい。

[0034] 次に、本発明の中空粒子含有液状組成物の製造方法の実施の形態について説明する。

[0035] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物の製造方法は、特定のモノマー(第1重合性モノマー)(a)を水性媒体中で乳化重合させて第1ポリマー粒子(i)の分散体を調製し、次いで、第1ポリマー粒子(i)の表層を特定の第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の第2重合性モノマー(b)を含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を調製し、次いで、コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHを揮発性塩基によって7以上(25°C換算値)に調整し、コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させて、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を調製し、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の乾燥-(B)成分(反応性希釈剤(B1)及び/又は有機溶剤(B2))への再分散、又は、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の溶剤置換により、中空粒子含有液状組成物を得るものである。以下、本実施の形態における製造方法を各工程ごとに具体的に説明する。

[0036] (第1ポリマー粒子(i)の分散体の調製)

本実施の形態においては、まず、不飽和カルボン酸(a-1)(以下、「モノマー(a-1)」といふことがある)及びラジカル重合性モノマー(a-2)(以下、「モノマー(a-2)」といふことがある)からなる第1重合性モノマー(a)を水性媒体中で乳化重合させることによって第1ポリマー粒子(i)の分散体を調製する。水性媒体としては、水を使用することができる。

[0037] モノマー(a-1)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のモノ又はジカルボン酸、前記ジカルボン酸の酸無水物を挙げることができる。中でも、粒子の安定性の観点から、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等が好ましく、中でも、メタアクリル酸が更に好ましい。これらは、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。モノマー(a-2)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族モノマー、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等を挙げができる。中でも、不飽和カルボン酸エステ

ルが好ましく、特に、モノマー(a-2)の50質量%以上が、不飽和カルボン酸エステルであることが好ましい。不飽和カルボン酸エステルが、モノマー(a-2)の50質量%未満であると、中空粒子がいびつな形になり、中空率が上がらないことがある。また、ブタジエン、イソプレン、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の架橋性モノマーを用いることができ、その好ましい配合量は、第1重合性モノマー(a)の合計の0~5質量%であり、更に好ましくは0.2~2質量%である。架橋性モノマーの割合が、モノマー(a)の50質量%より多いと、揮発性塩基での膨潤が十分でなくなり、ヘイズ値が低くなり好ましくない。

[0038] 第1重合性モノマー(a)におけるモノマー(a-1)及びモノマー(a-2)の配合量は、モノマー(a-1)5~80質量%及びモノマー(a-2)20~95質量%、好ましくは、モノマー(a-1)10~60質量%及びモノマー(a-2)40~90質量%、更に好ましくは、モノマー(a-1)20~50質量%及びモノマー(a-2)50~80質量%である。モノマー(a-1)の割合が、5質量%未満であると、揮発性塩基での膨潤性が十分でなく、ヘイズが低くなり好ましくない。モノマー(a-1)の割合が、80質量%を超えると、第1ポリマー粒子(i)の重合安定性が低下し、表層に後述する第2重合性モノマー(b)由来のポリマーを均一に被覆させることができなくなるので、中空粒子の形状がいびつになるので好ましくない。

[0039] 上記第1重合性モノマー(a)を水性媒体中で乳化重合させる方法については、特に制限はなく、例えば、モノマーを一括添加して重合してもよく、また、連続的に添加して重合してもよいが、均一な粒径の粒子を安定性よく得るためにには後者が好ましい。また第1ポリマー粒子(i)の調製は、1段の重合で行ってもよく、2段以上の多段階の重合で行ってもよい。さらには、シード粒子の存在下に第1重合性モノマー(a)をシード乳化重合させてもよく、特にシード粒子としては第1重合性モノマー(a)とSP値(溶解度パラメーター)が近いものが均一な粒径の粒子を安定性よく得るために好ましい。乳化剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、有機懸濁保護剤等を挙げることができ、中でも、粒子の安定性の点でアニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、有機懸濁保護剤が好ましい。分子中にラジカル重合性不飽和結合を有する乳化剤、すなわち

、反応性乳化剤を用いてもよい。これらの乳化剤は、1種単独で又は2種以上を組合させて用いることができる。

- [0040] アニオン性界面活性剤としては、例えば、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム等のロジン酸塩、オレイン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等の脂肪酸のナトリウム塩又はカリウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリルスルホン酸等を挙げることができる。
- [0041] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンのアルキルエステル、アルキルエーテル、アルキルフェニルエーテル等を挙げることができる。また、後述する式(1)で示される分散剤(C)を乳化剤として使用することもできる。
- [0042] 有機懸濁保護剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の親水性合成高分子物質、ゼラチン、水溶性でんぶん等の天然親水性高分子物質、カルボキシメチルセルロース等の親水性半合成高分子物質等を挙げることができる。
- [0043] 反応性乳化剤としては、例えば、ラジカル反応性基としてエチレン性不飽和基、親水基としてポリオキシアルキレン基、スルホン基、硫酸基、疎水基としてアルキル基を1分子中に有する乳化剤が挙げられる。このような反応性乳化剤の市販品としては、例えば、「ラテムルS-180A」「ラテムルPD-104」[花王社製]、「エレミノールJS-2」[三洋化成社製]、「アクアロンHS-10」「アクアロンBC-10」「アクアロンKH-10」[第一工業製薬社製]、「アデカリアソープSE-10N」「アデカリアソープSR-10」[旭電化工業社製]などのアニオン性反応性乳化剤;「アクアロンRS-20」[第一工業製薬社製]、「アデカリアソープNE-20」「アデカリアソープNR-20」[旭電化工業社製]などの非イオン性反応性乳化剤を挙げることができる。
- [0044] モノマー(a-1)及びモノマー(a-2)の重合は、ラジカル重合であり、所定の重合開始剤により重合が開始される。重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等で代表される有機ハイドロパーオキサイド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸処方／スルホキシレ

一ト処方の混合系処方、ホルムアルデヒド樹脂処方等で代表される還元剤との組合せによるレドックス系の開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等を挙げることができ、中でも、粒子の安定性及び粒径の均一性の点で過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイドが好ましい。また、必要に応じて還元剤を組合わせて用いることもできる。

[0045] 本実施の形態における乳化重合に際しては、必要に応じて、重合連鎖移動剤、キレート化剤、無機電解質なども使用できる。重合連鎖移動剤としては、具体的には、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン、n-オクチルチオグリコールなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；クロロホルム、四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフエニルエタン、 α -メチルスチレンダイマーなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテンなどを挙げることができる。これらは単独でも、あるいは2種以上組合わせて使用することもできる。これらのうち、メルカプタン類、 α -メチルスチレンダイマーなどが好適に使用される。また、キレート化剤としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸などが、更に、無機電解質としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウムなどが用いられる。

[0046] 重合温度は、好ましくは5～120°C、更に好ましくは50～100°Cである。5°C未満であると、不飽和カルボン酸の反応性が低く、粒子が不安定になることがあり、120°Cを超えると、粒子が不安定になることがある。

[0047] 以上により得られる第1ポリマー粒子(i)は、後述するアルカリ膨潤性のコア粒子と

なるものであり、第1ポリマー粒子(i)の粒子径としては、好ましくは0.1—2μm、更に好ましくは0.2—2μmである。また、重量平均分子量は、好ましくは1,000—50,000、更に好ましくは2,000—20,000である。

[0048] (コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体の調製)

本実施の形態においては、第1ポリマー粒子(i)を調製した後に、第1ポリマー粒子(i)5—1000質量部の存在下で、架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)(以下、「モノマー(b-1)」ということがある)10—80質量%、不飽和カルボン酸(b-2)(以下、「モノマー(b-2)」ということがある)0—20質量%及びモノマー(b-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(b-3)(以下、「モノマー(b-3)」ということがある)0—90質量%からなる第2重合性モノマー(b)100質量部を水性溶媒中で乳化重合させて、第1ポリマー粒子(i)の表層に第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の第2重合性モノマー(b)を含むシェル層を被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を調製する。

[0049] モノマー(b-1)としては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジシクロペニタジエン、ブタジエン、イソプレン、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の架橋性ラジカル重合性モノマーを用いることができる。架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)を使用することは、最終的に得られた中空粒子の形状を熱や機械的ストレスあるいは溶剤、薬品による膨潤、分解等に対して保持させる上で好ましいことから、結果的に高いヘイズを発現し、特にジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。その配合量はモノマー(b)総量の10—80質量%で、好ましくは10—60質量%、更に好ましくは10—50質量%である。架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)が80質量%を超えると、中空率が不十分になりヘイズが低下することがあるため好ましくない。

[0050] モノマー(b-2)としては、前述したモノマー(a-1)の例として示した不飽和カルボン酸と同じものを用いることができ、中でも、粒子の安定性の観点から、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等が好ましい。

- [0051] モノマー(b-3)としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のモノエチレン性芳香族化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの非架橋性ラジカル重合性モノマーを用いることができる。中でも、スチレン等のモノエチレン性芳香族化合物が好ましい。
- [0052] 第2重合性モノマー(b)におけるモノマー(b-2)及びモノマー(b-3)の配合量は、モノマー(b-2)0~20質量%及びモノマー(b-3)0~90質量%、好ましくは、モノマー(b-2)0.1~10質量%及びモノマー(b-3)30~89.9質量%、更に好ましくは、モノマー(b-2)0.2~5質量%及びモノマー(b-3)45~89.8質量%である。モノマー(b-1)の割合が、20質量%を超えると、重合安定性が著しく悪くなり、また、揮発性塩基処理及び加熱処理後のポリマー粒子が、変形して空孔率が低下するためヘイズに劣る。
- [0053] 本実施の形態においては、前述のように、第1ポリマー粒子(i)5~1000質量部、好ましくは、7~100質量部、更に好ましくは、10~50質量部の存在下で、第2重合性モノマー(b)100質量部を乳化重合させて、第1ポリマー粒子(i)の表層に第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の第2重合性モノマー(b)を含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)を調製する。第1ポリマー粒子(i)が、5質量部未満であると、最終目的物である架橋中空粒子(A)の空孔形成が不十分となり、ヘイズが劣ったものとなる。第1ポリマー粒子(i)が、1000質量部を超えると、重合安定性が悪くなり、また、揮発性塩基処理及び加熱処理後の架橋中空粒子が、破裂、変形してつぶれてしまい、ヘイズが低下する。
- [0054] 第2重合性モノマー(b)を乳化重合する方法としては特に制限はなく、前述した第1ポリマー粒子(i)で示した例と同じ方法を用いることができる。この場合、シェルの被覆構造を完全にするためには、第2重合性モノマー(b)の一部あるいは全部を最初に一括仕込みで乳化重合させるのが好ましい。その際、最初に一括仕込みで乳化重合させる第2重合性モノマー(b)と第1ポリマー粒子(i)の質量比率は10:1~1:10が好ましく、さらには5:1~1:5が特に好ましい。上記比率が10:1以上だと重合安

定性に問題を生じる。また1:10以下だと、第1ポリマー粒子(i)の被覆が十分でなく中空粒子がいびつになり中空率が低下する。さらには最初に一括仕込みで乳化重合させる第2重合性モノマー(b)は、スチレン等のモノエチレン性芳香族化合物及びメチル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステルが特に好ましい。また最初にモノマー(b-3)のみで重合を行い、第2重合性モノマー(b)総量の25質量%程度の重合が終了した後に、モノマー(b-1)及びモノマー(b-2)を共用して重合させることが中空粒子の中空率を上げるために好ましい。またコアシェル状のポリマー粒子(ii)のシェル層において第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の第2重合性モノマー(b)の質量比率が99:1～50:50であることが好ましい。さらには97:3～80:20が好ましい。上記比率が99:1以上だと揮発性塩基による中和時に温度を高くしなくては中空率を高くすることができず好ましくない。また50:50以下だと中和膨潤時の温度、pHコントロールが難しく、様態が悪化しやすく、中空粒子がいびつに変形してヘイズが低くなり好ましくない。

[0055] 以上により得られるコアシェル状のポリマー粒子(ii)は、モノマー(b)に由来するポリマー層のうち少なくとも1層はガラス転移温度(T_g)が50°C以上であることが、ヘイズの点から好ましい。また、コアシェル状のポリマー粒子(ii)の粒子径は、好ましくは0.15～4 μm、更に好ましくは0.25～3 μmである。

[0056] (架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の調製)

本実施の形態においては、前工程で調製したコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHをアンモニア、アミン等の揮発性塩基によって7以上(25°C換算値)に調整し中和膨潤させ、また、必要に応じて加温し、さらには未反応の第2重合性モノマー(b)を重合することによって、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を調製する。尚、pH(25°C換算値)とは、25°CでのpH値を意味し、pH調整温度等が25°Cであることを意味しない。

[0057] 第2重合性モノマー(b)に由来するポリマーは、揮発性塩基が浸透し得るため、揮発性塩基の添加によって、第1ポリマー粒子(i)成分が中和される。これに伴い、第1ポリマー粒子(i)成分が著しく吸水して、コアシェル状のポリマー粒子(ii)は、内部に空孔を有する中空ポリマー粒子となる。生成した粒子は水分散体では粒子内部の空

孔に水を含有している。コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させる際の分散体の温度は、コアシェル状のポリマー粒子(ii)のシェル層における未反応の第2重合性モノマー(b)の量にもよるが、最終的な中空粒子の殻を構成するポリマーのガラス転移温度(T_g)以下とするのが好ましい。それ以上の温度で中和膨潤すると中のコアがシェルを破って外に飛び出し、中空率が低下する可能性がある。

- [0058] コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させた後シェル層に存在する未反応の第2重合性モノマー(b)を十分重合させた方が臭気の点で好ましい。最終的な第2重合性モノマー(b)の分散体中の濃度は3000ppm以下が好ましく、1000ppm以下が更に好ましく、300ppm以下が特に好ましい。
- [0059] 中和膨潤後のコアシェル状のポリマー粒子(ii)のシェル層に存在する未反応の第2重合性モノマー(b)を十分重合させるために重合開始剤や重合開始助剤、還元剤等を加えてもよい。重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等で代表される有機ハイドロパーオキサイド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸処方／スルホキシレート処方の混合系処方、ホルムアルデヒド樹脂処方等で代表される還元剤との組合せによるレドックス系の開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等を挙げることができ、中でも、高い反応性を有している点からt-ブチルハイドロパーオキサイドとホルムアルデヒド樹脂の組合せた系が好ましい。
- [0060] コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させたあとに、新たにラジカル重合性モノマーを添加し、重合させ中空粒子の殻の一部にすることも高ヘイズを得る上で好ましい。この場合に用いるモノマーとしては前記モノマー(b-1)、モノマー(b-2)、モノマー(b-3)などのモノマーが好ましく、特にモノマー(b-1)が好ましい。その場合、前記の開始剤系を加えるのが好ましい。
- [0061] 本実施の形態では、以上の製造工程により、架橋中空粒子(A)の水分散体(架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii))を得ることができる。架橋中空粒子(A)の粒子径は、ヘイズ及び分散性の点で、好ましくは0.4～5 μ m、更に好ましくは0.4～4 μ m、

特に好ましくは0.4—3μm、最も好ましくは0.5—2μmである。容積空孔率は、ヘイズの点で、好ましくは20—90%、更に好ましくは25—80%、最も好ましくは30—60%である。架橋中空粒子(A)は、通常、单一の空孔を有するが、複数の空孔を有してもよく、また、製造過程で副生する皿状の粒子が含まれていてもよい。皿状の粒子は、ヘイズの点で、全固形分100質量%中に好ましくは50質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の固形分は好ましくは5—65質量%、更に好ましくは10—50質量%、最も好ましくは15—40質量%である。

- [0062] 架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)は、架橋構造を有するポリマーの殻からなる中空粒子全般を指すものであって、その製法は、上述の架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の製法であっても、その他の製法であってもよい。
- [0063] その他の製法としては、ポリマー粒子中に発泡剤を含有させ、その後この発泡剤を発泡させる方法；ポリマーにブタンなどの揮発性物質を封入し、その後この揮発性物質をガス化膨潤させる方法；ポリマーを溶融させ、これに空気などの気体ジェットを吹きつけ、気泡を封入する方法；w/o/w型モノマーエマルジョンを作製し、重合を行う方法；不飽和ポリエステル溶液中に顔料を懸濁させた懸濁液中で、モノマーを重合する方法；架橋ポリマー粒子をシードとして、相溶性の異なるポリマーをそのシード上に重合、架橋する2段階架橋方法；ポリマーの重合収縮により製造する方法などが挙げられる。
- [0064] これらの製法のうち、高ヘイズの点で上述の架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の製法又は、ポリマーの重合収縮により製造する方法(特開昭62-127336号公報等参照)が好ましい。
- [0065] (中空粒子含有液状組成物の調製)
- 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物の製造方法により得られる中空粒子含有液状組成物は、架橋中空粒子(A)が有機溶剤(B2)に分散したもの、架橋中空粒子(A)が反応性希釈剤(B1)に分散したもの、又は、架橋中空粒子(A)が有機溶剤(B2)と反応性希釈剤(B1)との混合物に分散したものである。つまり、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)に使用されている水を、反応性希釈剤(B1)及び／又は有機

溶剤(B2)に置き換えたものということができる。但し、本発明の目的に反しない限り、中空粒子含有液状組成物は水を含んでいてもよい。

[0066] 架橋中空粒子(A)が有機溶剤(B2)に分散した中空粒子含有液状組成物の製造方法としては、以下の方法を挙げることができる。

(1) 架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を乾燥して架橋中空粒子(A)を得、これを有機溶剤(B2)に再分散させる方法(以下「再分散法」という)。

(2) 架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)に有機溶剤(B2)を加えてから、水を除く方法(以下「溶剤置換法」という)。

[0067] ((1)再分散法)

本法は、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を乾燥して架橋中空粒子(A)を得、これを有機溶剤(B2)に再分散させる方法である。架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を乾燥させる方法としては特に制限はないが、例えば、噴霧乾燥法(135～155°C)、熱風乾燥機を用いたトレイ乾燥法(50～70°C)及び流動床乾燥法(常温～70°C)等を挙げることができる。架橋中空粒子(A)を有機溶剤(B2)に再分散させる方法としては、通常の攪拌、超音波処理、ホモジナイザーなどが利用できる。

[0068] 「再分散法」における有機溶剤(B2)としては、特に制限はなく、水溶性の有機溶剤(B2-1)及びその他の有機溶剤(B2-2)を用いることができる。なお、本発明の水溶性の有機溶剤(B2-1)における水溶性とは、20°Cにおいて水と1:1(容量)の混合物が完全相溶することをいう。

[0069] このような、水溶性の有機溶剤(B2-1)としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類;ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサンなどのエーテル類;アセトン、メチルエチルケトン、ダイアセトンアルコール、γ-ブチロラクトン等のケトン類;エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類;メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールt-ブチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリ

コールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類;N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N, N-ジメチルホルムアミド、モノエタノールアミン等のアミド・アミン類などが挙げられる。これらのうち、特に水溶性アミン類、水溶性グリコールエーテル類、水溶性ケトン類、水溶性エステル類が分散性、安全性、塗工性の上で好ましい。

[0070] その他の有機溶剤(B2-2)としては、例えば、炭素数6から12の直鎖脂肪族炭化水素、分岐脂肪族炭化水素、環状脂肪族炭化水素;炭素数1から8のハロゲン化炭化水素;2-ヘプタン、3-ヘプタン、4-ヘプタン、シクロヘキサン等のケトン類;乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類;酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類;3-メキシプロピオニ酸メチル、3-メキシプロピオニ酸エチル、3-エトキシプロピオニ酸メチル、3-エトキシプロピオニ酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のエステル類;エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類;プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類;n-ヘキサン等のアルコール類などが挙げられる。

- [0071] ここで、有機溶剤(B2)の替わりに反応性希釈剤(B1)を使用すると、上記、架橋中空粒子(A)が反応性希釈剤(B1)分散した中空粒子含有液状組成物を得ることができる。また、有機溶剤(B2)と同時に(混合して)反応性希釈剤(B1)を使用すると、上記、架橋中空粒子(A)が有機溶剤(B2)と反応性希釈剤(B1)との混合物に分散した中空粒子含有液状組成物を得ることができる。
- [0072] 「再分散法」における有機溶剤(B2)の量は乾燥後の架橋中空粒子(A)100質量部に対し、好ましくは50～10000質量部、更に好ましくは100～1000質量部である。50質量部未満では分散性に劣ることがあり、10000質量部を超えると生産性に劣り、用途が限定される場合がある。「再分散法」は、残存する水の量が少ないため、分散剤(C)を選べば有機溶剤(B2)の種類によらず分散性に優れるという特長がある。
- [0073] 架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を乾燥するに際し、ある特定構造を有する分散剤を共存させることにより、後工程における再分散時の分散性を著しく向上させ、異物を制御することができることを発見した。すなわち、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)100質量%中に、下記(1)式で示される分散剤(C)を好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2～30質量%含むことにより、分散性を著しく向上させることができる。
- [0074] $T^1O-(RO)_n(EO)_m-T^2 \dots (1)$
- [0075] ここで、 $n=1\sim 50$ 、 $m=0\sim 200$ 、 T^1 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基のいずれか、 T^2 は、水素原子、スルホン酸(塩)基、カルボン酸(塩)基、リン酸(塩)基、アミノ基、アンモニウム基のいずれかである。 n 個のRO基は同一であっても、異なっていてもよく、 n 個のRO基と m 個のEO基はブロック結合でもランダム結合でもよく、ブロックの場合、RO基とEO基の配列の順序はいずれでもよい。 n 、 m の数値範囲、及び、 T^1 、 T^2 、RO、EOの構造範囲が上記以外の場合、異物の低減効果が劣る場合がある。分散剤(C)の具体例としては、商品名で、花王社製ラテムルPD-104、エマルゲンLSシリーズ、エマルゲンMSシリーズ、エマルゲンPPシリーズ、青木油脂工業社製ファインサーフNDBシリーズ、IDEPシリーズ、ワンダーサーフNDRシリーズ、CPシリーズ、IDシリーズ、Sシリーズ、日光ケミカルズ社製NIKKOL PBCシリーズ、NIKKOL PENシリーズ、日本エマルジョン社E

MALEX DAPEなどが挙げられる。分散剤(C)は、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の製造時に乳化剤として添加してもよく、架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)の乾燥前に添加してもよい。

[0076] ((2)溶剤置換法)

「溶剤置換法」は、上述の方法で得られる架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)に有機溶剤(B2)を加えてから、水を除く方法である。

[0077] 本法における有機溶剤(B2)としては、前述の水溶性の有機溶剤(B2-1)を用いることが、分散性の上で好ましく、さらには安全性と後述の樹脂(D)との相溶性の上で、乳酸エチルを用いることが最も好ましい。

[0078] 「溶剤置換法」において水を除く方法としては、公知の方法が用いることができ、例えば、乳酸エチルの場合を含め、有機溶剤(B2)が水よりも高沸点の場合、以下の方法が挙げられる。

[0079] (蒸発缶式)減圧又は常圧下で反応容器内に空気、窒素などの気体を吹き込みながら、加熱又は常温で、攪拌し、水を留去する方法。具体的な装置として、実験室的には重合に使用する四つ口フラスコ、工業的には重合に使用するリアクターを重合に引き続きそのまま使用できる。

[0080] (遠心薄膜式)円錐型伝熱面を回転させ、遠心力により液を薄膜化し、水を蒸発させる方法。具体的な装置として、実験室的にはエバポレーター、工業的には大川原製作所社製「エバポール」や日本車輌社製「遠心式分子蒸留装置」などを使用できる。

[0081] (外部循環スプレー式)波形プレートを重ね合わせた表面に処理液と加熱媒体を交互に流し、水を蒸発させる方法。具体的な装置としては、日曹エンジニアリング社製「バブルス」などを使用できる。

[0082] (流下薄膜式)処理液を加熱管群の頂部から薄膜状に流下する間に、水を蒸発させる方法。

[0083] (攪拌薄膜式)円筒型加熱管内に設置された攪拌翼により処理液を強制的に薄膜化し、水を蒸発させる方法。具体的な装置としては、神鋼パンテック社製「ワイプレン」、「エクセバ」など。

- [0084] 有機溶剤(B2)の沸点に関わらず、例えば、モレキュラーシーブ、硫酸カルシウム、五酸化リンなどの脱水剤を用いて水を除く方法や、セラミックスの限外ろ過膜を用いて濃縮しながら有機溶剤を追加していく方法もある。
- [0085] 溶剤置換法における乳酸エチルを含めた有機溶剤(B2)の量は、架橋中空ポリマーラジカル水分散体100質量部に対して、10～1000質量部である。溶剤置換法は、余分な分散剤を加えなくとも分散性に優れた光散乱剤が得られるという特長がある。
- [0086] 「溶剤置換法」においても、上記「再分散法」の場合と同様に、上記式(1)で示される分散剤(C)を添加してもよい。また、有機溶剤(B2)の替わりに反応性希釈剤(B1)を使用すると、上記、架橋中空粒子(A)が反応性希釈剤(B1)に分散した中空粒子含有液状組成物を得ることができる。また、有機溶剤(B2)と同時に(混合して)反応性希釈剤(B1)を使用すると、上記、架橋中空粒子(A)が有機溶剤(B2)と反応性希釈剤(B1)との混合物に分散した中空粒子含有液状組成物を得ることができる。
- [0087] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物の製造方法において、中空粒子含有液状組成物の製造過程において樹脂(D)を添加することが好ましい。樹脂(D)を添加することにより、得られた中空粒子含有液状組成物を透明基材等に塗布し、乾燥させたときに、良好に膜を形成させることができる。特に、架橋中空粒子(A)を有機溶剤(B2)に分散させた中空粒子含有液状組成物を塗布・乾燥させると、膜形成し難いことがあるため、架橋中空粒子(A)を有機溶剤(B2)に分散させたものに樹脂(D)を添加することにより、樹脂(D)により効果的に膜を形成させることが好ましい。
- [0088] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物の製造方法で使用する樹脂(D)としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、感光性樹脂を挙げることができる。
- [0089] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物の製造方法で使用する熱硬化性樹脂としては、公知のものが使用できるが、好ましくは、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂である。これらの樹脂を使用することで特に塗膜の耐傷つき性と耐熱性が優れる。これらは単独でも2種以上の混合でもよい。熱硬化性樹脂と架橋中空粒子(A)の比率は、架橋中空粒子(A)100質量部に対して、熱硬化性樹脂の量として好ましくは0.2～1000質量部、更に好ましくは0.3～10質量部である。熱硬化性樹脂の量が0.2質量部未満では塗膜の強度に劣る場合があり、1000質量部を超えると

ヘイズが低い場合がある。

- [0090] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物で使用する熱可塑性樹脂としては、公知のものが使用できるが、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、MS樹脂、スチレン系樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどのフルオロオレフィン系樹脂であり、更に好ましくは、アクリル樹脂、MS樹脂、スチレン系樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどのフルオロオレフィン系樹脂である。アクリル樹脂、MS樹脂、スチレン系樹脂は特に光学物品としたときに高ヘイズと高光線透過率を両立することができ、フルオロオレフィン系樹脂は特に光学物品としたときのヘイズが高い。これらは単独でも2種以上の混合でもよい。熱可塑性樹脂と架橋中空粒子(A)の比率は、上記熱硬化性樹脂の場合と同様である。
- [0091] 本実施の形態の中空粒子含有液状組成物で使用する感光性樹脂は、高分子量の感光性樹脂(ポリマー)及び／又は感光性樹脂前駆体(光重合性不飽和单量体)である。
- [0092] 高分子量の感光性樹脂(ポリマー)としては、ポリマー骨格に光重合性基が導入されたものであれば、特に制限なく公知のものが使用できる。このようなポリマー骨格としては、ポリエチレン骨格、ポリウレタン骨格、ポリエステル骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリオキシアルキレン骨格、ポリフェニレン骨格などが挙げられ、好ましくは、ポリエチレン骨格、ポリウレタン骨格である。光重合性基としては、例えば(メタ)アクリロイル基、アルケニル基、シンナモイル基、シンナミリデンアセチル基、ベンザルアセトフェノン基、スチリルピリジン基、 α -フェニルマレイミド、フェニルアジド基、スルフォニルアジド基、カルボニルアジド基、ジアゾ基、 α -キノンジアジド基、フリルアクリロイル基、クマリン基、ピロン基、アントラセン基、ベンゾフェノン基、ベンゾイン基、スチルベン基、ジチオカルバメート基、キサンテート基、1, 2, 3-チアジアゾール基、シクロプロパン基アザジオキサビシクロ基などが挙げられ、好ましい光重合性基は(メタ)アクリロイル基及びシンナモイル基であり、特に好ましくは(メタ)アクリロイル基である。
- [0093] 感光性樹脂前駆体(光重合性不飽和单量体)としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブ

チルスチレン、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、p-メトキシスチレン、N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ビニルピリジンなどのビニル芳香族化合物；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、マル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリエート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(n-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類；2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸モノエステル類；シアノエチル(メタ)アクリレート、シアノプロピル(メタ)アクリレートなどのシアノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリロキシアルキルエステル類；メキシポリエチエングリコール、エトキシポリエチレングリコール、メキシポリプロピレングリコール、エトキシポリプロピレングリコールなどのアルコキシポリアル

キレングリコールの(メタ)アクリル酸モノエステル類;フェノキシポリエチレングリコール、フェノキシポリプロピレングリコールなどのアリーロキシポリアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸モノエステル類;エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は例えば2~23)の(メタ)アクリル酸ジエステル、両末端ヒドロキシポリブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソプレン、両末端ヒドロキシブタジエン-アクリロニトリル共重合体、両末端ヒドロキシポリカプロラクトンなどの両末端に水酸基を有する重合体の(メタ)アクリル酸ジエステル類;グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールアルカン(アルカンの炭素数は例えば1~3)、テトラメチロールアルカン(アルカンの炭素数は例えば1~3)、ペントエリスリトールの如き3価以上の多価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステル、(メタ)アクリル酸トリエステル又は(メタ)アクリル酸テトラエステルなどの(メタ)アクリル酸オリゴエステル類;3価以上の多価アルコールのポリアルキレングリコール付加物の(メタ)アクリル酸トリエステル又は(メタ)アクリル酸テトラエステルなどの(メタ)アクリル酸オリゴエステル類;1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-ベンゼンジオール、1, 4-ジヒドロキシエチルベンゼンなどの環式多価アルコールの(メタ)アクリル酸オリゴエステル類;ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、アルキド樹脂(メタ)アクリレート、シリコン樹脂(メタ)アクリレート、スピラン樹脂(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸オリゴエステルプレポリマー類;(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などの不飽和カルボン酸類;イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などの不飽和多価カルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノプロピルエステル、モノブチルエステル、モノヘキシルエステル、モノオクチルエステルなどの遊離カルボキシル基含有エステル類;イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸の如きの不飽和多価カルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ジブチルエステル、ジヘキシルエステル、ジオクチルエステル、ジブチルエステル、ジヘキシルエステル、ジオクチルエステル。

ルなどの多価エステル類; (メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド、ケイ皮酸アミドなどの不飽和アミド類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類などが挙げられる。特に光学物品の屈折率を下げるために、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステルが好適に使用される。

- [0094] 上記感光性樹脂前駆体(光重合性不飽和单量体)は、上述した反応性希釈剤(B1)と共に通する物質を含むため、有機溶剤(B2)に、樹脂(D)として感光性樹脂前駆体(光重合性不飽和单量体)を添加した場合には、有機溶剤(B2)と反応性希釈剤(B1)との混合物を使用した場合と同様の構成になることがある。
- [0095] 感光性樹脂を含有する中空粒子含有液状組成物は、必要に応じて光重合開始剤が添加されて調製される。
- [0096] 光重合開始剤としては、例えばジアセチル、メチベンゾイルホルムエート、ベンジルなどの α -ジケトン化合物; ベンゾイン、ピバロインなどのアシロイン類; ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインシソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのアシロインエーテル類; アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノンなどの多核キノン類; アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-2-プロピオフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、トリクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン類; ベンゾフェノン、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート、ミヒラーズケトンなどのベンゾフェノン類; キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのキサントン類が挙げられる。
- [0097] 上記光重合開始剤の配合量は、感光性樹脂100質量部に対し0. 1~20質量部、好ましくは0. 5~10質量部である。光重合開始剤の配合量が前記範囲であることにより感光性樹脂の光硬化が十分に進む。
- [0098] また、本実施の形態の感光性樹脂を含有する中空粒子含有液状組成物には、そ

の特性を損なわない範囲内で必要に応じ、例えば保存安定剤として作用する熱付加重合禁止剤などの各種添加剤を配合することができる。前記熱付加重合禁止剤としては、例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-m-クレゾール、ピロガロール、 β -ナフトール等のヒドロキシ芳香族化合物、ベンゾキノン、2, 5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、p-トルキノン、p-キシロキノンなどのキノン類；ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、2-メチル-2-ニトロソプロパン、 α -フェニル-tert-ブチルニトロン、5, 5-ジメチル-1-ピロリン-1-オキシドなどのニトロ化合物又はニトロソ化合物；クロラニルアミン、ジフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジン、フェノール- α -ナフチルアミン、ピリジン、フェノチアジンなどのアミン類；ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィドなどのスルフィド類；1, 1-ジフェニルエチレン、 α -メチルチオアクリロニトリルなどの不飽和化合物；チオニンブルー、トレイジンブルー、メレンブルーなどのチアジン染料；1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1, 3, 5-トリフェニルフェルダジル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 6-ジ-tert-ブチル- α -(3, 5-ジ-tert-ブチル)-4-オキソ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン-p-トリオキシルなどの安定ラジカルが挙げられる。これらの熱付加重合禁止剤の配合量は、感光性樹脂を含有する中空粒子含有液状組成物100質量%中に0. 01～2. 0質量%である。

[0099] 感光性樹脂と架橋中空粒子(A)の比率は、上記熱硬化性樹脂の場合と同様である。このようにして作製された感光性樹脂を含有する中空粒子含有液状組成物は、紫外線等の化学活性線で露光することにより硬化が可能である。

[0100] 次に、本発明の光学物品の実施の形態について説明する。本実施の形態の光学物品は、透明基材と、透明基材の表面に配設される上記本発明の中空粒子含有液状組成物の乾燥膜とを有するものである。中空粒子含有液状組成物の乾燥膜は、中空粒子含有液状組成物を透明基材の表面に膜状に塗布し、乾燥させたものである。

[0101] 本実施の形態の光学物品の透明基材としては、無機ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどを含むポリエステル樹脂、ポリカーボネート

樹脂、アクリル樹脂、スチリル樹脂、アリレート樹脂、ノルボルネン樹脂、トリアセチルセルロースなどの各種透明プラスチック板、フィルムなどが挙げられる。好ましくは、無機ガラス、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂又はトリアセチルセルロース樹脂である。

- [0102] 本実施の形態の光学物品の製造方法は、上記本発明の中空粒子含有液状組成物を透明基材の表面に膜状に塗布し、乾燥させることにより、透明基材の表面に中空粒子含有液状組成物の乾燥膜を配設させるものである。
- [0103] 透明基材への中空粒子含有液状組成物の塗布の方法としては、ロールコーティング、フローコーティング、遠心コーティング、超音波コーティング、(マイクロ)グラビアコーティングなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセスなどが挙げられ、好ましくは、ロールコーティング、(マイクロ)グラビアコーティングである。
- [0104] 中空粒子含有液状組成物を透明基材に塗布した後の膜厚は、好ましくは1～500 μm、更に好ましくは5～100 μmである。膜厚が1 μm未満ではヘイズに劣ることがあり、500 μmより厚いと塗膜が割れやすくなることがある。

実施例

- [0105] 以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらによつていかなる制限を受けるものではない。なお、以下の記載において「部」及び「%」は、特別に規定しない限り質量部及び質量%を示す。また、実施例及び比較例における質量は、すべて窒素ガス雰囲気下において測定した。
- [0106] ポリマー粒子の粒子径及び空孔直径は、電子顕微鏡による観察において無作為に抽出した100個の粒子の測定結果の平均値である。
- [0107] 異物の評価は、作製した10点の光学物品の10cm四方の範囲を20倍顕微鏡で観察し、これを平均して、以下の基準で判定した。結果を表1、2に示す。
- ◎:異物は見られない、○:異物があるが、1～2個、△:異物があり、3～10個、×:異物が10個を超える。
- [0108] ヘイズの評価は、作製した光学物品をガードナー社製ヘイズガードIIで測定したヘイズ値で判定した。結果を表1、2に示す。
- [0109] [シード粒子の水性分散体の調製]

シード粒子の水性分散体の調製例を以下に示す。容量2リットルの反応容器に、予め、媒体として水109.5部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(花王社製 商品名:F65)0.2部、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.5部を投入した。その一方で、メタクリル酸メチル90部、メタクリル酸10部、分子量調整剤としてオクチルチオグリコール2.5部、乳化剤(花王社製 商品名:F65)0.1部及び水40部を混合攪拌してモノマー混合物の水性分散体を調製した。このモノマー混合物の水性分散体の20%を前記反応容器に投入し、反応容器内の液を攪拌しながら温度75°Cまで昇温して1時間重合反応を行い、その後温度を75°Cに保ちながら残りのモノマー混合物の水性分散体を連続的に2時間かけて反応容器に添加し、更に、2時間熟成を行い、固体分40%、粒子径0.2μm、重量平均分子量15,000のシード粒子の水性分散体を得た。

[0110] (架橋中空ポリマー粒子水分散体iii及びiii'の製造)

架橋中空ポリマー粒子水分散体iii及びiii'の製造例を以下の製造例1及び比較製造例1に示す。

[0111] (製造例1:架橋中空ポリマー粒子水分散体iiiの製造)

容量2リットルの反応容器に、予め、媒体として水186部を投入し、これに前記シード粒子の調製例で調製したシード粒子の水性分散体を固体分で10部(水性分散体で25部)、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.5部を投入した。その一方で、メタクリル酸メチル79.5部、メタクリル酸20部、ジビニルベンゼン0.5部(純度81%)、オクチルチオグリコール3部、乳化剤(花王社製 商品名:F65)0.1部及び水40部を混合攪拌してモノマー混合物の水性分散体を調製した。次に、反応容器内の液を攪拌しながら温度80°Cまで昇温、保持し、上記モノマー混合物の水性分散体を反応容器に連続的に3時間かけて投入した。その後、更に2時間熟成を行ない、固体分31%、粒子径0.41μmの第1ポリマー粒子(i-1)の水性分散体を得た。

[0112] 容量2リットルの反応容器に、予め、媒体として水240部を投入し、これに前述のように調製した第1ポリマー粒子(i-1)の水性分散体を固体分で15部(水性分散体で48.4部)、スチレン20部、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.4部を投入し、反応容器内の液を攪拌しながら温度80°Cまで昇温、保持して30分間でスチレンの重合を

を行い、第1ポリマー粒子(i-1)にスチレンが複合したポリマー粒子を得た。その一方で、スチレン56.5部、エチレングリコールジメタクリレート3部、乳化剤(花王社製商品名:F65)0.1部及び水40部を混合攪拌して第2重合性モノマーの水性分散体を調製し、前記反応容器内の液を攪拌しながら80°Cに保持してこの第2重合性モノマー(b)の水性分散体を反応容器に連続的に4時間かけて投入した。この際、第2重合性モノマー(b)の水性分散体を投入開始後2時間経過時に、アクリル酸0.5部を反応容器に一括投入してスチレンと共に重合させた。更に上記第2重合性モノマー(b)の水性分散体をすべて反応容器に投入し終わった後、ジビニルベンゼン20部(純度81%)を一括投入し、第1ポリマー粒子(i-1)の表層にスチレン、アクリル酸、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンを重合・積層させたコアシェル状のポリマー粒子(ii-1)を得た。すべての第2重合性モノマー(b)の投入終了後およそ15分後に攪拌を続けながら20%アンモニア水溶液5部を一括投入して、温度を90°Cに上げ、2時間攪拌熟成した。20%アンモニア水溶液投入直前の未反応の第2重合性モノマー(b)の第2重合性モノマー(b)全体に対する質量比率は6%であった。その後、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.3部とホルムアルデヒド樹脂0.1部を投入し、そのまま1時間攪拌放置して、固形分26.5%、粒子径1.1μm、内径0.9μm、容積空孔率55%の单一の空孔を有する球状の架橋中空ポリマー粒子の水性分散体(ii-1)を得た。

[0113] (比較製造例1:架橋中空ポリマー粒子水分散体iii'の製造)

スチレン80部、メタクリル酸5部、メタクリル酸メチル15部、t-ドデシルメルカプタン15部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8部、過硫酸カリウム1.0部及び水200部を容量2Lのフラスコ中に入れ、攪拌しながら窒素ガス中にて80°Cに昇温して6時間乳化重合を行い、これにより、重合収率98%で、平均粒子径0.15μm、重量平均分子量3500の重合体粒子を得た。この重合体粒子10部(固形分換算)と、ラウリル硫酸ナトリウム0.3部と、過硫酸カリウム0.5部と、水400部とを仕込み、これに、ジビニルベンゼン(純度55質量%)20部と、アクリル酸5部と、メタクリル酸メチル75部との混合物よりなるモノマー組成物を添加して30°Cで1時間攪拌し、更に70°Cで5時間攪拌しながら乳化重合を行い、重合を完結させた結果、固形分20.5%、粒子

径0.35μm、内径0.2μm容積空孔率19%の单一の空孔を有する球状の架橋中空ポリマー粒子の水性分散体(iii'-1)を得た。

[0114] (比較製造例2:架橋していない中空ポリマー粒子の製造)

容量2リットルの反応容器に、予め、媒体として水186部を投入し、これに前記シード粒子の調製例で調製したシード粒子の水性分散体を固形分で10部(水性分散体で25部)、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.5部を投入した。その一方で、メタクリル酸メチル80部、メタクリル酸20部、オクチルチオグリコール3部、乳化剤(花王社製商品名:F65)0.1部及び水40部を混合攪拌してモノマー混合物の水性分散体を調製した。次に、反応容器内の液を攪拌しながら温度80°Cまで昇温、保持し、上記モノマー混合物の水性分散体を反応容器に連続的に3時間かけて投入した。その後、更に2時間熟成を行ない、固形分31%、粒子径0.42μmの第1ポリマー粒子(i'-1)の水性分散体を得た。

[0115] 容量2リットルの反応容器に、予め、媒体として水240部を投入し、これに前述のように調製した第1ポリマー粒子(i'-1)の水性分散体を固形分で15部(水性分散体で48.部)、スチレン20部、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.4部を投入し、反応容器内の液を攪拌しながら温度80°Cまで昇温、保持して30分間でスチレンの重合を行い、第1ポリマー粒子(i'-1)にスチレンが複合したポリマー粒子を得た。その一方で、スチレン59.5部、乳化剤(花王社製商品名:F65)0.1部及び水40部を混合攪拌して第2重合性モノマー(b)の水性分散体を調製し、前記反応容器内の液を攪拌しながら80°Cに保持してこの第2重合性モノマー(b)の水性分散体を反応容器に連続的に4時間かけて投入した。この際、第2重合性モノマー(b)の水性分散体を投入開始後2時間経過時に、アクリル酸0.5部を反応容器に一括投入してスチレンと共に重合させた。更に上記第2重合性モノマー(b)の水性分散体をすべて反応容器に投入し終わった後、スチレン20部を一括投入し、第1ポリマー粒子(i'-1)の表層にスチレン、アクリル酸を重合・積層させたコアシェル状のポリマー粒子(ii'-1)を得た。すべてのモノマーの投入終了後およそ15分後に攪拌を続けながら20%アンモニア水溶液5部を一括投入して、温度を90°Cに上げ、2時間攪拌熟成した。20%アンモニア水溶液投入直前の未反応の第2重合性モノマー(b)の第2重合性モノマー(b)

全体に対する質量比率は7%であった。その後、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.3部とホルムアルデヒド樹脂0.1部を投入し、そのまま1時間攪拌放置して、固形分26.5%、粒子径1.1μm、内径0.9μm、容積空孔率55%の单一の空孔を有する球状の架橋していない中空ポリマー粒子の水性分散体(iii'-1)を得た。

[0116] (中空粒子含有液状組成物及び光学物品の製造)

中空粒子含有液状組成物及び光学物品の製造例を以下の実施例1～7及び比較例1～3に示す。

[0117] (実施例1)

上記製造例1で得られた架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii-1)を大川原化工機社製スプレードライヤ(パイロットシリーズL-12型)を用いて乾燥し、架橋中空粒子(A-1)を得た。得られた架橋中空粒子(A-1)の5部をシクロヘキサン95部に超音波分散機を用いて分散し、中空粒子含有液状組成物X-1を得た。中空粒子含有液状組成物X-1の100部に樹脂としてポリメチルメタクリレートを5部混合して、樹脂を含有する中空粒子含有液状組成物とし、これを100μmのPETフィルムにアプリケーターで塗布、100°Cで乾燥し、膜厚30μmの光散乱層を有する光学物品Y-1を得た。

[0118] (実施例2)

上記製造例1で得られた架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii-1)の100部(固形分)に(C)成分である花王社製ラテムルPD-104の15部を加えた後、実施例1と同様にして、シクロヘキサンに分散した中空粒子含有液状組成物X-2及び光学物品Y-2を得た。

[0119] (実施例3)

上記製造例1で得られた架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii-1)の5部(固形分)をシクロヘキサン95部と混合し、10L蒸発缶式濃縮装置で水を留去し、シクロヘキサンに分散した中空粒子含有液状組成物X-3を得た。この中空粒子含有液状組成物X-3を用いて実施例1と同様に光学物品Y-3を得た。

[0120] (実施例4)

上記製造例1で得られた架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii-1)の5部(固形分)を

エチルセロソルブ95部と混合し、10L蒸発缶式濃縮装置で水を留去し、エチルセロソルブに分散した中空粒子含有液状組成物X-4を得た。この中空粒子含有液状組成物X-4を用いて実施例1と同様に光学物品Y-4を得た。

[0121] (実施例5)

上記製造例1で得られた架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii-1)の5部(固形分)を乳酸エチル95部と混合し、10L蒸発缶式濃縮装置で水を留去し、乳酸エチル分散した中空粒子含有液状組成物X-5を得た。この中空粒子含有液状組成物X-5を用いて実施例1と同様に光学物品Y-5を得た。

[0122] (実施例6)

樹脂としてメラミン樹脂(三井サイテック社製:サイメル303)及び硬化触媒としてCAT4050(三井サイテック社製)を使用した以外は実施例5と同様にして光学物品Y-6を得た。

[0123] (実施例7)

樹脂としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び光重合開始剤としてイルガキュア907(チバスペシャルティーケミカルズ社製)を使用した以外は実施例5と同様にして光学物品Y-7を得た。

[0124] (比較例1)

上記比較製造例2で得られた架橋していない中空ポリマー粒子(iii'-1)を用いた以外は実施例1同様にして中空粒子含有液状組成物X'-1及び光学物品Y'-1を得た。

[0125] (比較例2)

上記比較製造例1で得られた架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii'-1)を用いた以外は実施例1同様にして中空粒子含有液状組成物X'-2及び光学物品Y'-2を得た。

[0126] (比較例3)

上記比較製造例1で得られた架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii'-1)を用いた以外は実施例4同様にして中空粒子含有液状組成物X'-3及び光学物品Y'-3を得た。

[0127] 実施例1～7、比較例1～3で得られた光学物品の評価結果を表1、2に示す。表1、2において、分散体とは、架橋中空ポリマー粒子水分散体又は、架橋していない中空ポリマー粒子をいう。製法とは、中空粒子含有液状組成物の製法であり、架橋中空粒子を有機溶剤に分散させる方法をいう。(C)成分とは上記式(1)で示される特定の分散剤(C)をいう。

[0128] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
分散体	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1	iii-1
トルエン 不溶分	9 2 %	9 2 %	9 2 %	9 2 %	9 2 %	9 2 %	9 2 %
製法	再分散法	再分散法	溶剤置換法	溶剤置換法	溶剤置換法	再分散法	再分散法
(C) 成分	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし
有機溶剤 (水溶性)	シロヘキサン (非水溶性)	シロヘキサン (非水溶性)	イソヘキサン (水溶性)	乳酸エチル	シロヘキサン (水溶性)	シロヘキサン (非水溶性)	シロヘキサン (非水溶性)
樹脂	熱可塑性	熱可塑性	熱可塑性	熱可塑性	熱可塑性	熱硬化性	感光性
異物	△	○	△	○	○	△	△
ヘイズ値	7 2 %	7 4 %	7 2 %	7 6 %	7 8 %	7 1 %	7 3 %

[0129] [表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
分散体 トルエン 不溶分	iii' - 1 2 %	iii' - 1 9 6 %	iii' - 1 9 6 %
製法	再分散法	再分散法	再分散法
(C) 成分	なし	なし	なし
有機溶剤 (水溶性)	シロヘキサン (非水溶性)	シロヘキサン (非水溶性)	エチルセロソルブ (水溶性)
樹脂	熱可塑性	熱可塑性	熱可塑性
異物	×	×	×
ヘイズ値	4 %	3 8 %	3 9 %

[0130] 実施例1ー7については、異物も少なく、ヘイズ値も70%以上と高い値となっている。これに対し、比較例1では、中空ポリマー粒子(iii' - 1)が架橋していないため、ヘイズ値が極端に低く、異物も大量に発生している。また、比較例2, 3では、架橋している架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii' - 1)を使用しているため、ヘイズ値は30%以上の値となっているが、粒径が小さいため、異物が大量に発生している。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の中空粒子含有液状組成物は、入射光を散乱する表面を有する光学物品の製造や、紙、繊維、皮革等の表面のコーティングに使用する、光散乱剤又は光散乱助剤として利用することができる。本発明の光学物品は、液晶ディスプレイのバックライトユニットに組み込まれる光散乱シート、カメラの焦点板、照明用カバー、浴室などの窓やドアに使用するすりガラス状光散乱性樹脂板として利用することができる。

請求の範囲

- [1] (A) 粒径が $0.4\mu m$ 以上であり、トルエン不溶分を40質量%以上含有する架橋中空粒子5～70質量%と、
 (B) 反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)95～30質量%(前記架橋中空粒子(A)と前記反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計質量を100質量%とする)と、
 (C) 前記架橋中空粒子(A)と前記反応性希釈剤(B1)及び／又は有機溶剤(B2)との合計100質量部に対して、0～30質量部の分散剤と、
 を含有する中空粒子含有液状組成物。
- [2] (D) 前記架橋中空粒子(A)100質量部に対して、0.2～1000質量部の樹脂を更に含有する請求項1に記載の中空粒子含有液状組成物。
- [3] 前記樹脂(D)が、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及び光硬化性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載の中空粒子含有液状組成物。
- [4] 前記架橋中空粒子(A)の外径が $0.4\sim 5\mu m$ である請求項1～3のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。
- [5] 前記分散剤(C)が下記式(1)で示される化合物である請求項1～4のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。
- $$T^1O-(RO)_n(EO)_m-T^2 \quad \dots \quad (1)$$
- (T^1 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基であり、 T^2 は水素原子、スルホン酸(塩)基、カルボン酸(塩)基、リン酸(塩)基、アミノ基又はアンモニウム基であり、ROは炭素数3～18のオキシアルキレン基であり、EOはオキシエチレン基を示す。nは1～50の整数、mは0～200の整数であり、n個のRO基は同一種類又は異なる複数種類からなり、n個のRO基とm個のEO基はブロック結合又はランダム結合である。)
- [6] 前記有機溶剤(B2)が、水溶性アミン類、水溶性グリコールエーテル類、水溶性ケトン類及び水溶性エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～5のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。
- [7] 厚さ $30\mu m$ のフィルム状に乾燥形成したときのヘイズ値が、30%以上である請求

項1～6のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物。

[8] 不飽和カルボン酸(a-1)5～80質量%、及び前記不飽和カルボン酸(a-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(a-2)20～95質量%からなる第1重合性モノマー(a)(前記不飽和カルボン酸(a-1)と前記他のラジカル重合性モノマー(a-2)との合計を100質量%とする)を、水性媒体中で乳化重合させて第1ポリマー粒子(i)の分散体を得る工程と、

得られた前記第1ポリマー粒子(i)5～1000質量部の存在下で、架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)10～80質量%、不飽和カルボン酸(b-2)0～20質量%及び前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(b-3)0～90質量%からなる第2重合性モノマー(b)(前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と、前記不飽和カルボン酸(b-2)と、前記他のラジカル重合性モノマー(b-3)との合計を100質量%とする)100質量部を水性媒体中で乳化重合させて、前記第1ポリマー粒子(i)の表層を前記第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の前記第2重合性モノマー(b)とを含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を得る工程と、

得られた前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHを揮発性塩基によって7以上に調整し、前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させた後、未反応の前記第2重合性モノマー(b)を重合させて架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を得る工程と、

を有する架橋中空ポリマー粒子水分散体の製造方法。

[9] 不飽和カルボン酸(a-1)5～80質量%、及び前記不飽和カルボン酸(a-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(a-2)20～95質量%からなる第1重合性モノマー(a)(前記不飽和カルボン酸(a-1)と前記他のラジカル重合性モノマー(a-2)との合計を100質量%とする)を、水性媒体中で乳化重合させて第1ポリマー粒子(i)の分散体を得る工程と、

得られた前記第1ポリマー粒子(i)5～1000質量部の存在下で、架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)10～80質量%、不飽和カルボン酸(b-2)0～20質量%及び前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマ

—(b-3)0—90質量%からなる第2重合性モノマー(b)(前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と、前記不飽和カルボン酸(b-2)と、前記他のラジカル重合性モノマー(b-3)との合計を100質量%とする)100質量部を水性媒体中で乳化重合させて、前記第1ポリマー粒子(i)の表層を前記第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の前記第2重合性モノマー(b)とを含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を得る工程と、

得られた前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHを揮発性塩基によつて7以上に調整し、前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させた後、未反応の前記第2重合性モノマー(b)を重合させて架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を得る工程と、

得られた前記架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を乾燥させ、反応性希釈剤(B1-1)及び／又は有機溶剤(B2-1)に再分散させて中空粒子含有液状組成物を得る工程と、

を有する中空粒子含有液状組成物の製造方法。

[10] 不飽和カルボン酸(a-1)5—80質量%、及び前記不飽和カルボン酸(a-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(a-2)20—95質量%からなる第1重合性モノマー(a)(前記不飽和カルボン酸(a-1)と前記他のラジカル重合性モノマー(a-2)との合計を100質量%とする)を、水性媒体中で乳化重合させて第1ポリマー粒子(i)の分散体を得る工程と、

得られた前記第1ポリマー粒子(i)5—1000質量部の存在下で、架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)10—80質量%、不飽和カルボン酸(b-2)0—20質量%及び前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と共に重合可能な他のラジカル重合性モノマー(b-3)0—90質量%からなる第2重合性モノマー(b)(前記架橋性ラジカル重合性モノマー(b-1)と、前記不飽和カルボン酸(b-2)と、前記他のラジカル重合性モノマー(b-3)との合計を100質量%とする)100質量部を水性媒体中で乳化重合させて、前記第1ポリマー粒子(i)の表層を前記第2重合性モノマー(b)に由来する第2ポリマーと未反応の前記第2重合性モノマー(b)とを含むシェル層で被覆させたコアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体を得る工程と、

得られた前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)の分散体のpHを揮発性塩基によつて7以上に調整し、前記コアシェル状のポリマー粒子(ii)を中和膨潤させた後、未反応の前記第2重合性モノマー(b)を重合させて架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)を得る工程と、

得られた前記架橋中空ポリマー粒子水分散体(iii)に反応性希釈剤(B1-1)及び／又は有機溶剤(B2-1)を加え、その後水を除いて中空粒子含有液状組成物を得る工程と、

を有する中空粒子含有液状組成物の製造方法。

- [11] 透明基材と、前記透明基材の表面に配設される請求項1～7のいずれかに記載の中空粒子含有液状組成物の乾燥膜とを有する光学物品。
- [12] 前記透明基材が、ガラス、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂及びノルボルネン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項11に記載の光学物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L101/00, B05D5/06, C08F265/02, G02B5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L101/00, B05D5/06, C08F265/02, G02B5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 02-140272 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 29 May, 1990 (29.05.90), Claims; page 12, lower right column, line 8 to page 13, upper left column, line 19; page 14, lower left column, line 19 to page 15, upper left column, line 1; page 16, upper left column, line 13 to upper right column, the last line; page 16, lower right column, lines 4 to 16; page 29, table 4; page 35, table 11 (Family: none)	1-4, 6, 7 5, 8-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2005 (08.03.05)Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2005/000901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-032513 A (Rohm and Haas Co.), 02 April, 1981 (02.04.81), Claims; page 11, upper right column, line 6 to page 12, upper left column, line 1 & EP 22633 A2 Page 23, line 11 to page 24, the last line & AU 8430524 A & CA 1180474 A & DE 3070204 G & US 4427836 A	1-12
Y	JP 04-279637 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 05 October, 1992 (05.10.92), Claims; page 5, Par. Nos. [0021] to [0022]; page 6, Par. Nos. [0026] to [0028]; page 12, table 5 (Family: none)	1-12
Y	JP 62-127336 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 09 June, 1987 (09.06.87), Claims; page 4, upper left column, line 10 to upper right column, line 6; page 6, upper left column, line 3 to upper right column, line 9; page 6, lower right column, the last line to page 7, upper right column, line 16; page 8, upper right column, lines 1 to 15; page 15, upper left column, line 17 to lower left column, line 8 (Family: none)	1-12
Y	JP 02-092939 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 03 April, 1990 (03.04.90), Claims; page 10, upper right column, line 1 to lower left column, line 13; page 12, upper left column, line 12 to lower left column, line 5; page 13, lower left column, line 7 to lower right column, line 16; page 14, upper left column, line 19 to lower left column, line 5; page 23, table 4 & EP 331421 A2 Page 10, lines 19 to 33; page 12, lines 42 to 58; page 14, lines 44 to 58; page 15, lines 26 to 44; page 16, lines 9 to 33 & CA 1303437 C & US 4972000 A	1-12
Y	JP 2000-345191 A (Kao Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims (Family: none)	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2005/000901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-088104 A (Kao Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims (Family: none)	5
Y	WO 2002/064637 A1 (CLARIANT GMBH), 22 August, 2002 (22.08.02), Claims & JP 2004-531592 A & BR 200207074 A & DE 10106145 A1 & EP 1368383 A1 & US 2004/0077774 A1	5
Y	JP 10-160914 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 June, 1998 (19.06.98), Claims; pages 2 to 3, Par. No. [0012]; page 3, Par. Nos. [0015] to [0016] (Family: none)	11,12
A	JP 08-020604 A (Kanebo NSC Kabushiki Kaisha), 23 January, 1996 (23.01.96), Claims; page 2, Par. Nos. [0002] to [0004] & EP 695769 A1 Page 2, lines 11 to 29 & CA 2153026 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C08L101/00 B05D5/06 C08F265/02 G02B5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C08L101/00 B05D5/06 C08F265/02 G02B5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 02-140272 A (日本合成ゴム株式会社) 1990.05.29, 特許請求の範囲, 第12頁右下欄第8行-第13頁左上欄第19行, 第14頁左下欄第19行-第15頁左上欄第1行, 第16頁左上欄第13行-右上欄末行, 第16頁右下欄第4-16行, 第29頁第4表, 第35頁第11表 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7
Y		5, 8-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.03.2005

国際調査報告の発送日

22.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 宏樹

4J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 56-032513 A (ローム・アンド・ハース・カンパニー) 1981. 04. 02, 特許請求の範囲, 第11頁右上欄第6行—第12頁左上欄第1行&EP 22633 A2, 第23頁第1行—第24頁末行&AU 8430524 A&CA 1180474 A&DE 3070204 G&US 4427836 A	1-12
Y	JP 04-279637 A (日本合成ゴム株式会社) 1992. 10. 05, 特許請求の範囲, 第5頁【0021】—【0022】, 第6頁【0026】—【0028】, 第12頁表5 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 62-127336 A (日本合成ゴム株式会社) 1987. 06. 09, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第10行—右上欄第6行, 第6頁左上欄第3行—右上欄第9行, 第6頁右下欄末行—第7頁右上欄第16行, 第8頁右上欄第1—15行, 第15頁左上欄第17行—左下欄第8行 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 02-092939 A (日本合成ゴム株式会社) 1990. 04. 03, 特許請求の範囲, 第10頁右上欄第1行—左下欄第13行, 第12頁左上欄第12行—左下欄第5行, 第13頁左下欄第7行右下欄第16行, 第14頁左上欄第19行—左下欄第5行, 第23頁第4表&EP 331421 A2, 第10頁第19—33行, 第12頁第42—58行, 第14頁第44—58行, 第15頁第26—44行, 第16頁第9—33行&CA 1303437 C &US 4972000 A	1-12
Y	JP 2000-345191 A (花王株式会社) 2000. 12. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2002-088104 A (花王株式会社) 2002. 03. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5
Y	WO 2002/064637 A1 (CLARIANT GMBH) 2002. 08. 22, 特許請求の範囲&JP 2004-531592 A&BR 200207074 A&DE 10106145 A1&EP 1368383 A1&US 2004/0077774 A1	5

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 10-160914 A (大日本印刷株式会社) 1998. 06. 19, 特許請求の範囲, 第2-3頁【0012】 , 第3頁【0015】-【0016】 (ファミリーなし)	11, 12
A	JP 08-020604 A (カネボウ・エヌエスシー株式会社) 1996. 01. 23, 特許請求の範囲, 第2頁【0002】-【0004】 & EP 695769 A1, 第2頁第11-29行 & CA 2153026 A	1-12